

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Rel AN

C 07 d

260-250.8

22
244
233

150

ROYAUME DE BELGIQUE



EXAMINER'S
COPY 63
DIV. 0

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
BREVET D'INVENTION
N° 562948

demande déposée le 4 décembre 1957 à 13 h. ;
brevet octroyé le 4 juin 1958.

SOCIÉTÉ : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
résidant à LONDRES.

(Mandataire : Office KIRKPATRICK-C.T. PLUCKER).

COMPOSES ORGANIQUES POLYCYCLIQUES.

(ayant fait l'objet de demandes de brevet déposées en Grande-Bretagne
les 5 décembre 1956 et 22 novembre 1957 - déclaration de la déposante).

IMPRIME et EDITE le 3 JUIN 1960.

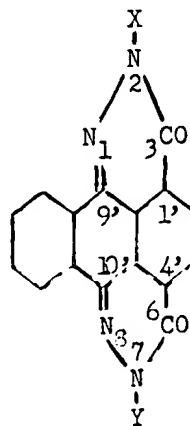
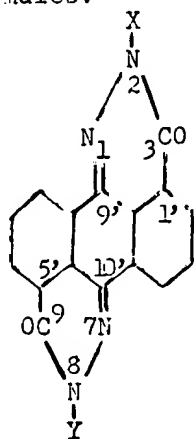
PRIX : 2^{fr.}

13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

La présente invention se rapporte à des composés organiques polycycliques et plus particulièrement à des composés de la série des anthradipyridazones qui produisent des effets fluorescents.

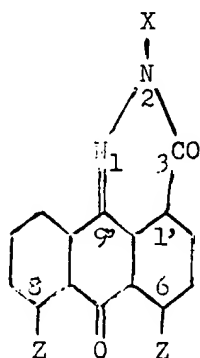
La présente invention procure des anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et des anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones de formules:



où X et Y peuvent être identiques ou différents et représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical organique monovalent.

Comme exemples de radicaux organiques monovalents, on peut mentionner des radicaux alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle, alkényle, aralkyle, qui peuvent être substitués par des alkyles ou par des halogènes, comme le chlore, aryle qui peuvent être substitués par des groupes alkyle, alcoxy ou des halogènes tels que le chlore ou des radicaux hétérocycliques ou alkylhétérocycliques.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication des anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et des anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, dans lequel on fait réagir une hydrazine de la formule NH_2NHY , où Y a la signification qui lui est donnée plus haut, avec une anthra-1':9'(N)-pyridazone de la formule;



où X a la signification qui lui est donnée ci-dessus et où un des Z représente un atome d'hydrogène et l'autre un groupe carboxyle ou un de ses dérivés fonctionnels.

Le dérivé fonctionnel du groupe carboxylique peut être, par exemple, un groupe ester, chlorure d'acide, amide ou nitrile.

Comme exemples d'hydrazines convenant pour le procédé de la présente invention, on peut mentionner l'hydrazine, la méthylhydrazine, l'éthylhydrazine, la *n*-butylhydrazine, l'hydroxyéthylhydrazine, l'allylhydrazine, l'acide hydrazinoacétique, l' α -naphthylhydrazine, la phénylhydrazine, la *p*-tolylhydrazine, l'ortho-chlorophénylhydrazine, la 2:5-dichlorophénylhydrazine, la 2:6-diméthylphénylhydrazine et la 3-hydrazinopyridine.

Les anthra-1':9'(N)-pyridazones utilisées dans le procédé ci-dessus peuvent être obtenues, par exemple, en faisant réagir l'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique ou l'acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique, ou un dérivé fonctionnel de l'un ou l'autre de ces acides, avec une hydrazine de la formule $\text{NH}_2.\text{NHX}$, où X a la signification qui lui est donnée plus haut, en présence de 1 proportion moléculaire d'un alcali, par exemple la soude caustique. La réaction peut être effectuée en l'absence de la proportion moléculaire d'alcali, à condition que la quantité de l'hydrazine utilisée soit insuffisante pour transformer l'anthrapyridazone obtenue en anthradipyridazone correspondante.

La réaction entre l'anthra-1':9'(N)-pyridazone avec l'hydrazine est effectuée, en général, en chauffant ensemble les ingrédients de réaction, si on le désire, dans un milieu liquide, par exemple dans le xylène, l'acide acétique, l'acide sulfurique, l'oléum, l'eau ou les mélanges de deux ou plusieurs de ces liquides.

Quand la réaction est exécutée en milieu non aqueux, l'eau formée éventuellement, peut être si on le désire, éliminée au cours de la réaction, par exemple par une distillation azéotropique.

Quand les radicaux que représentent X et Y dans les formules ci-dessus sont identiques, il est préférable de préparer les anthradipyridazones directement à partir de l'acide anthraquinone-dicarboxylique approprié, ou de son dérivé fonctionnel, par réaction du composé d'hydrazine approprié, sans séparer l'anthra-1':9'(N)-pyridazone intermédiaire et ceci constitue une autre particularité de la présente invention.

Les anthradipyridazones de la présente invention sont orangées ou jaunes, bien que certaines d'entre elles ne soient que très faiblement colorées. Les anthradipyridazones de la présente invention donnent des solutions fortement bleues et fluorescentes dans des solvants organiques et sont intéressantes pour modifier la couleur de matières polymères. Les composés qui ne sont pas eux-mêmes fortement colorés sont intéressants pour améliorer la blan-

cheur de matières qui présentent un teint jaunâtre, et les composés qui sont eux-mêmes fortement colorés conviennent comme matières colorantes. Les anthradipyridazones de la présente invention peuvent être incorporées, par exemple, dans des peintures, des laques, des vernis, et des matières polymères telles que l'acétate de cellulose, le polystyrène, des polyanides et des polyesters.

L'application des anthradipyridazones à ces matières peut être faite par les procédés communs utilisés pour l'application de colorants ou d'agents de blanchiment aux matières. L'anthradipyridazone peut, par exemple, être ajoutée au cours de la fabrication de la matière polymère ou à la matière polymère avant de la filer, de l'extruder ou de la façonner d'une autre manière. En variante, les pellicules et les matières textiles peuvent être traitées par une solution ou une suspension de l'anthradipyridazone, de préférence à température élevée et facultativement sous pression élevée.

L'invention est illustrée, sans y être limitée, par les exemples suivants dans lesquels les parties et proportions sont exprimées en poids.

EXEMPLE 1.-

On chauffe à 220°C pendant 30 minutes un mélange de 2 parties d'acide 2-n-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique et de 1 partie de 2:6-diméthylphénylhydrazine. On refroidit le mélange de réaction et on l'agite avec 100 parties d'une solution aqueuse bouillante de soude caustique à 1%. On filtre la suspension et on agite le résidu restant sur le filtre avec 100 parties d'acide chlorhydrique bouillant à 1%. On filtre la suspension et on cristallise le résidu restant sur le filtre dans l'éthanol et on obtient la 2-(2":6"-diméthylphényl)-8-n-butylanthra-1':9'(N):10'(N):5-dipyridazone sous la forme d'une poudre jaune pâle fondant à une température comprise entre 198 et 200°C.

L'acide 2-n-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique de cet exemple peut être obtenu comme suit:

On chauffe à 200°C pendant 15 minutes un mélange de 10 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, de 3 parties de *n*-butylhydrazine et de 1,3 partie de soude caustique. On refroidit ensuite le mélange de réaction et on l'agite avec 200 parties d'une solution aqueuse bouillante de soude caustique à 1%. On filtre la suspension ainsi obtenue et on ajoute 20 parties de chlorure de sodium au filtrat refroidi. On sépare par filtration le sel de sodium précipité et on le dissout dans 300 parties d'eau et on ajoute 15 parties d'acide chlorhydrique à 10% au précipité d'acide 2-*n*-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique qui fond à 250°C.

EXEMPLE 2.-

On remplace les 2 parties d'acide 2-*n*-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans l'exemple 1 par 4 parties d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique et la partie de 2:6-diméthylphénylhydrazine par 1 partie de *n*-butylhydrazine. On obtient de la 2-(2":6"-diméthylphényl)-8-*n*-butylanthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone identique à celle décrite dans l'exemple 1.

L'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple peut être obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-*n*-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, en utilisant 5 parties de 2:6-diméthylphénylhydrazine au lieu de 3 parties de *n*-butylhydrazine. L'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jaune pâle fondant à une température comprise entre 310 et 312°C.

EXEMPLE 3.-

On agite et on fait bouillir un mélange de 12 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, de 24 parties de phénylhydrazine et de 200 parties de xylène et on chasse continuellement par distillation l'eau formée au cours de cette réaction avec du xylène. Quand on ne constate plus de formation d'eau on refroidit

le mélange et on le filtre. Le résidu restant sur le filtre est lavé à l'éthanol et agité ensuite avec une solution aqueuse bouillante de carbonate de sodium à 2% et filtré de nouveau. Le résidu est lavé à l'eau et séché. On cristallise la 2:8-diphénylanthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone résultante dans l'ortho-dichlorobenzène et elle est obtenue sous la forme de cristaux jaune verdâtre fondant à une température comprise entre 391 et 393°C. Elle se dissout dans de l'acide sulfurique concentré en formant une solution jaune et dans des solvants organiques à hauts points d'ébullition en solutions jaunes qui sont caractérisées par une fluorescence bleue.

EXEMPLE 4.-

On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisée dans l'exemple 3 par 17 parties de p-tolylhydrazine. On obtient la 2:8-di-p-tolylanthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone. Ce composé donne des solutions semblables à celles du produit de l'exemple 3 et ne fond pas au-dessous de 390°C.

EXEMPLE 5.-

On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisée dans l'exemple 3 par 17,5 parties de 2-chlorophénylhydrazine. On obtient la 2:8-di(2"-chlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone, qui est un composé jaune pâle fondant à 400°C.

EXEMPLE 6.-

On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisée dans l'exemple 3, par 21,5 parties de 2:5-dichlorophénylhydrazine. On obtient la 2:8-di(2":5"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone qui est un composé jaune pâle fondant à 432°C.

EXEMPLE 7.-

On ajoute une solution aqueuse de soude caustique à 5% à 20,7 parties de sulfate de butylhydrazine jusqu'au moment où la solution obtenue devient légèrement alcaline au papier indicateur jaune Clayton. On ajoute ensuite 6 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique et 100 parties de xylène et on agite le mélange et on le fait tiédir.

On élimine l'eau de la vapeur condensée et on renvoie le xylène résiduel ou mélange de réaction. Quand la formation d'eau cesse, on refroidit le mélange et on le filtre. On lave à l'éthanol le résidu restant sur le filtre, on l'agite avec une solution aqueuse bouillante de soude caustique à 1% et on le sépare de nouveau par filtration. Le résidu restant sur le filtre est lavé à l'eau et séché. La 2:8-dibutylanthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone est cristallisé dans l'éthanol et on obtient une poudre jaune fondant à une température comprise entre 135 et 136°C.

EXEMPLE 8.-

Les 12 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique de l'exemple 3 sont remplacées par 12 parties d'acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique. On obtient la 2:7-diphénylanthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone qu'on cristallise dans l'ortho-dichlorobenzène pour former des cristaux jaune verdâtre clair fondant à une température comprise entre 394,5°C et 396°C. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une solution jaune verdâtre et dans des solvants organiques en solutions jaune verdâtre qui accusent une fluorescence bleue.

EXEMPLE 9.-

On chauffe pendant 5 heures à une température comprise entre 60 et 65°C un mélange de 29,6 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, de 28,6 parties de sulfate d'hydrazine et de 128 parties d'oléum à 30%. On refroidit la solution ainsi obtenue et on la verse dans un mélange de glace et d'eau. On filtre la suspension et on obtient l'anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone sous la forme d'une poudre brun clair qui ne fond pas au-dessous de 400°C.

EXEMPLE 10.-

On ajoute une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% à une solution aqueuse de 2 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine jusqu'au moment où la solution commence à devenir alcaline au papier indicateur jaune Clayton. On ajoute 1 partie d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique et on évapore

la solution à siccité et on chauffe le résidu pendant 15 minutes à une température comprise entre 200 et 220°C. On refroidit la masse réactionnelle, on l'agite avec de la soude caustique aqueuse bouillante à 1% et on la filtre et on agite le résidu restant sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique à 1% bouillant et on le sépare ensuite par filtration. On agite le résidu restant sur le filtre avec de l'éthanol bouillant, on refroidit la suspension et on la filtre. On cristallise dans l'ortho-dichlorobenzène le résidu restant sur le filtre et on obtient la 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone sous la forme d'une poudre jaune clair qui fond à 369°C.

EXEMPLE 11.-

On dissout dans l'eau 3 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, 5 parties de carbonate de sodium, 2 parties d'acétate de sodium trihydraté et 10 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine. On ajoute de l'acide chlorhydrique pour régler le pH à une valeur comprise entre 4,8 et 5,2 et on fait bouillir la solution obtenue pendant 24 heures. On refroidit la solution et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'au moment où le mélange devient acide au papier indicateur rouge Congo. La suspension ainsi obtenue est filtrée. Le résidu restant sur le filtre est agité avec 300 parties de solution bouillante de carbonate de sodium à 2% et de nouveau filtré. Le résidu qui reste sur le filtre est agité avec de l'éthanol bouillant, et la suspension est refroidie et filtrée. On cristallise dans l'ortho-dichlorobenzène le résidu restant sur le filtre et on obtient la 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone identique à celle décrite dans l'exemple 10.

On ajoute de l'acide chlorhydrique au filtrat provenant de l'extraction au carbonate de sodium jusqu'au moment où le mélange devient acide au papier indicateur rouge Congo. On obtient un précipité d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-3-carboxylique, identique à celui décrit dans l'exemple 2.

EXEMPLE 12.-

On chauffe pendant 5 minutes à 180°C un mélange de 24 parties de 2-hydroxyéthylhydrazine et de 24 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique. On refroidit le mélange de réaction, on l'agite avec de l'acide chlorhydrique bouillant à 1" et on le filtre. On agite le résidu restant sur le filtre avec une solution bouillante de carbonate de sodium à 1% et on le sépare par filtration et on agite le résidu restant sur le filtre avec de l'éthanol bouillant, on le refroidit et on le sépare de nouveau par filtration. Le résidu restant sur le filtre est cristallisé dans l'ortho-dichlorobenzène et on obtient la 2:8-di(2"-hydroxyéthyl) anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone qui est une poudre jaune fondant à 307°C.

EXEMPLE 13.-

On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 20 parties d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, de 10 parties d'hydrate d'hydrazine et de 100 parties d'eau. On ajoute un supplément de 250 parties d'eau, et on chauffe la suspension à 100°C et on la filtre à chaud. Le résidu restant sur le filtre est cristallisé dans l'ortho-dichlorobenzène et on obtient la 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone qui fond à une température comprise entre 348 et 350°C.

EXEMPLE 14.-

On remplace les 10 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine utilisé dans l'exemple 11 par 12 parties de chlorhydrate de 2:6-diéthylphénylhydrazine. On obtient la 2:8-di(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone sous la forme d'une poudre jaune pâle fondant à 362°C.

EXEMPLE 15.-

On remplace les 20 parties d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans l'exemple 13 par 20 parties d'acide 2-(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique. On obtient la 2-(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone, point de fusion 300°C.

L'acide 2-(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple peut être obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-n-butylanthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, en utilisant 5,6 parties de 2:6-diéthylphénylhydrazine au lieu de 3 parties de n-butylhydrazine.

L'acide 2-(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jeune pâle.

EXEMPLE 16.-

On remplace les 2 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine utilisé dans l'exemple 1 par 2 parties de chlorhydrate d'ortho-bromophénylhydrazine. La 2:8-di(ortho-bromophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone obtenue est une poudre de couleur crème.

EXEMPLE 17.-

On remplace les 20 parties d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisée dans l'exemple 13 par 20 parties d'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique. On obtient la 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone, point de fusion 349°C.

L'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple peut être obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-n-butylanthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique, en utilisant 5,3 parties de 6-chloro-2-méthylphénylhydrazine au lieu des 3 parties de n-butylhydrazine.

L'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jaune pâle fondant à 305°C.

EXEMPLE 18.-

On fait bouillir pendant 16 heures un mélange de 4,8 parties d'acide 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, de 100 parties d'eau et 20 parties d'hydrate d'hydrazine. On filtre la suspension résultante et on lave le résidu successivement avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 2%

et avec de l'éthanol et on le cristallise ensuite dans l'ortho-dichlorobenzène. On obtient la 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone sous la forme d'une poudre jaune qui fond à 379°C.

L'acide 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple peut être obtenu par le procédé suivant:

On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 15 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, de 8,8 parties de 2:6-dichlorophénylhydrazine, de 2 parties de soude caustique et de 100 parties d'eau, et on rend la suspension résultant alcaline au moyen de carbonate de sodium au papier indicateur jaune Brillant et on la filtre. On extrait 3 fois le résidu avec 400 parties d'eau contenant chaque fois un peu de carbonate de sodium, et aux extraits combinés on ajoute 60 parties de chlorure de sodium. Le sel sodique de l'acide 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique se sépare et on le filtre et on le dissout dans l'eau. On acidifie la solution ainsi obtenue par de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique qui est une matière solide gris pâle fondant à 325°C.

EXEMPLE 19.-

On chauffe pendant 1 heure à 220°C un mélange de 3 parties d'acide anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique et de 5 parties de 2:6-dichlorophénylhydrazine. On extrait le produit successivement au moyen d'acide chlorhydrique dilué, au moyen d'une solution diluée de carbonate de sodium et au moyen d'éthanol et on cristallise le résidu dans l'ortho-dichlorobenzène. On obtient une 2-(2":6"-dichlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone identique à celle préparée dans l'exemple 18.

L'acide anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple peut être obtenu par le procédé suivant:

On chauffe à 80°C pendant 24 heures un mélange de 60 parties d'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique, de 26 parties

de sulfate d'hydrazine, de 300 parties d'eau, de 22,5 parties de soude caustique et de 15 parties de chlorure de sodium. Le sel sodique de l'acide anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique cristallise lentement, on le sépare par filtration et on le dissout dans l'eau. La solution ainsi obtenue est acidifiée par addition d'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide anthra-1':9'-(N)-pyridazone-8-carboxylique qui est une poudre jaune fondant à 389°C.

EXEMPLE 20.-

On remplace les 4 parties de l'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans l'exemple 2 par 2 parties d'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-6-carboxylique. Le 2-(2":6"-diméthylphényl)-7-n-butylanthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone obtenue est une matière solide jaune pâle fondant à une température comprise entre 240 et 242°C.

L'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-6-carboxylique utilisé dans l'exemple ci-dessus peut être obtenu de la façon suivante:

On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 3 parties d'acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique, de 100 parties d'eau, de 1,3 parties de soude caustique et de 2 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine. On filtre la solution obtenue et on ajoute 10 parties de chlorure de sodium au filtrat. On sépare par filtration le sel sodique de l'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-6-carboxylique qui précipite et on le redissout dans l'eau. On acidifie la solution obtenue en y ajoutant de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N)-pyridazone-6-carboxylique qui est une matière solide jaune fondant à une température comprise entre 283 et 287°C.

EXEMPLE 21.-

On chauffe à 200°C pendant 30 minutes un mélange de 3 parties d'acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique et de 5 parties de n-butylhydrazine. On extrait le produit par une solution aqueuse à 2% de carbonate de sodium et on cristallise le résidu dans l'

ortho-dichlorobenzène. On obtient la 2:7-di-n-butylanthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone sous forme de cristaux jaune pâle fondant à 183°C.

EXEMPLE 22.-

On remplace les 5 parties de n-butylhydrazine utilisée dans l'exemple 21 par 6 parties d'ortho-chlorophénylhydrazine. On obtient la 2:7-di-ortho-chlorophénylanthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone sous la forme d'une poudre crème pâle fondant à une température comprise entre 412 et 414°C.

EXEMPLE 23.-

On remplace l'acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique utilisé dans l'exemple 10 par l'acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique. On obtient la 2:7-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone sous la forme d'une poudre jaune pâle qui fond à 358°C.

EXEMPLE 24.-

On chauffe pendant 10 minutes à 180°C un mélange de 5 parties de 1:5-dicyanoanthraquinone, de 5 parties d'hydrate d'hydrazine, et de 50 parties d'acide sulfurique. On verse le produit dans l'eau et on filtre la suspension ainsi obtenue. On fait bouillir le résidu avec une solution diluée de carbonate de sodium, on le sépare de nouveau par filtration et on le sèche. On obtient une anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone identique à celle obtenue dans l'exemple 9.

EXEMPLE 25.-

On triture 0,2 partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone avec 0,02 partie de dinaphtyl-méthane-disulfonate de sodium et 20 parties d'eau. On ajoute 0,4 partie de la dispersion obtenue à 80 parties d'eau contenant 0,8 partie du sel sodique de cetyl-oléyl-sulfate. On introduit ensuite 2 parties d'un tissu de téraphthalate de polyéthylène et on chauffe le mélange à 130°C dans un récipient autoclave pendant 1 heure. Après refroidissement et rinçage, le tissu a une meilleure blancheur que celle obtenue en l'absence d'agent de blanchiment.

EXEMPLE 26.-

On disperse 0,2 partie de 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone dans 20 parties d'eau et on ajoute la dispersion ainsi obtenue à 4000 parties d'eau contenant 4 parties du sel sodique du sulfate de l'alcool cétyloléylique. On introduit 100 parties d'un tissu de téréphtalate de polyéthylène et on chauffe le mélange à l'ébullition pendant 1 heure. On rince ensuite le tissu et on le sèche et sa blancheur est supérieure à celle obtenue sans agent de blanchiment. L'effet a une bonne solidité à la lumière.

EXEMPLE 27.-

On disperse 0,05 partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'-(N):10'(N):5'-dipyridazone et 0,05 partie de 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone dans 10 parties d'eau contenant 0,05 partie du sel sodique de cétyl-oléyl-sulfate et on porte le tout à 50 parties au moyen d'eau. On fait passer dans cette dispersion un tissu de téréphtalate de polyéthylène et puis entre rouleaux, on le sèche et on le traite pendant 20 minutes à 220°C. On lave ensuite le tissu dans une solution de 2 parties de savon dans 1000 parties d'eau à 60°C pendant 30 minutes, on le rince à l'eau et on le sèche. La blancheur du tissu est supérieure à celle d'un tissu obtenu sans agent de blanchiment.

EXEMPLE 28.-

On mélange 1000 parties de polyhexaméthylène adipamide sous la forme de petits copeaux avec 1 partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone. Les copeaux sont ensuite filés à l'état fondu en fil dans une installation de filature classique. Le fil obtenu a une meilleure blancheur que celle obtenue en l'absence de l'agent.

EXEMPLE 29.-

On remplace les 1000 parties de polyhexaméthylène adipamide utilisé dans l'exemple 28 par 1000 parties du polyamide dérivé du caprolactone. On obtient un fil dont la blancheur est supérieure à celle d'un fil obtenu sans agent de blanchiment.

EXEMPLE 30.-

On remplace les 1000 parties de polyhexaméthylène adipamide utilisé dans l'exemple 28 par 1000 parties de téréphtalate de polyéthylène. On obtient un fil qui est de loin supérieur du point de vue de la blancheur à un fil obtenu sans agent de blanchiment.

EXEMPLE 31.-

On remplace la partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone de l'exemple 30 par 0,5 partie de 2:8-di(2":6"-diéthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone. On obtient un fil dont la blancheur est considérablement supérieure à celle d'un fil obtenu en l'absence d'un agent de blanchiment.

EXEMPLE 32.-

On mélange soigneusement 1 partie de 2:8-di(2"-chlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone, 100 parties de dioxyde de titane (qualité rutil) et 10.000 parties d'acétate de cellulose plastifié par 3.500 parties de phtalate de diméthyle et on les mastique ensuite sur des rouleaux chauffés. Le produit ainsi obtenu est moulé par compression à 150°C pendant 3 minutes et on obtient des objets moulés sensiblement plus blancs que des objets moulés semblables préparés sans l'utilisation de l'agent et qui possèdent une très bonne stabilité à la chaleur et une très bonne solidité à la lumière naturelle.

EXEMPLE 33.-

On remplace la partie de 2:8-di(2"-chlorophényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone de l'exemple 32 par une partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone. Les objets moulés obtenus sont sensiblement plus blancs que des objets semblables préparés sans l'agent et ont une stabilité à la chaleur et une solidité à la lumière naturelle très bonnes.

EXEMPLE 34.-

On fait bouillir pendant 2,5 heures sous atmosphère d'

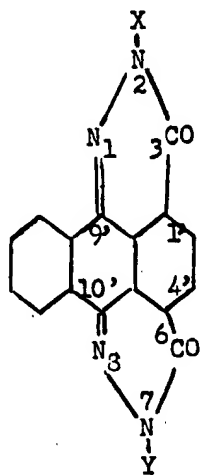
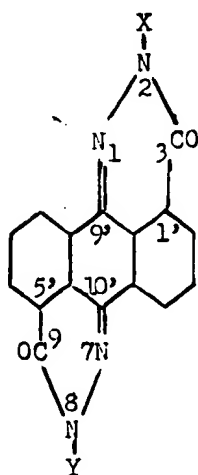
azote exempte d'oxygène, un mélange de 100 parties de téréphtalate de diméthyle, de 63 parties d'éthylène glycol et de 0,05 partie d'acétate de calcium, le méthanol libéré au cours de la réaction étant éliminé par distillation. On ajoute 0,025 partie d'acide phosphoreux, 0,02 partie d'oxyde d'antimoine et 0,05 partie de 2:8-di(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone et on chauffe le mélange à 285°C pendant 3 heures sous une pression de 0,3mm de mercure. Le téréphtalate de polyéthylène ainsi obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,65 et sa blancheur est supérieure à celle obtenue en l'absence d'agent de blanchiment. L'effet de blanchiment présente une très bonne solidité à la lumière.

EXEMPLE 35.-

On remplace la 2-(2":6"-diméthylphényl)anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone (0,2 partie) de l'exemple 26 par 0,2 partie de 2-(2":6"-diméthylphényl)-7-n-butyl-anthra-1':9'(N):10'(N):4-dipyridazone. Le tissu obtenu a une blancheur supérieure à celle d'un tissu obtenu en l'absence d'agent de blanchiment.

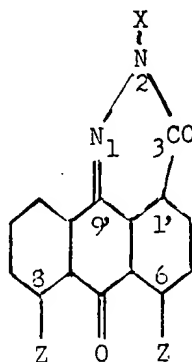
RE V E N D I C A T I O N S

1.- Anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones de formules:



où X et Y peuvent être identiques ou différents et représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical organique monovalent.

2.- Procédé de fabrication des anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir une hydrazine de formule NH_2NH_Y , où Y a la signification qui lui est donnée ci-dessus avec une anthra-1':9'(N)-pyridazone de la formule:



où X a la signification qui lui est donnée plus haut et un des Z représente un atome d'hydrogène et l'autre Z représente un groupe carboxyle ou un dérivé fonctionnel de celui-ci.

3.- Procédé de fabrication d'anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, suivant la revendication 1, mais où les substituants représentés par X et Y sont identiques, caractérisé en ce qu'on fait réagir un acide anthraquinone-1:5-dicarboxylique ou un acide anthraquinone-1:4-dicarboxylique avec plus de 1 équivalent d'une hydrazine de formule NH_2NH_Y .

4.- Procédé de fabrication d'anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones et d'anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, suivant la revendication 1, en particulier comme décrit ci-dessus et avec référence spéciale aux exemples 1 à 24.

5.- Procédé de modification de la couleur de matière polymère, caractérisé en ce qu'on incorpore à la matière polymère une ou plusieurs anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones ou anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones suivant la revendication 1.

6.- Procédé pour modifier la couleur de matières polymères susceptible d'être formée en objets façonnés, caractérisé en ce qu'on ajoute une ou plusieurs anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyrida-

zones ou anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, suivant la revendication 1, à la matière polymère avant filature, extrusion, moulage ou autre façonnage.

7.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'on ajoute au cours de la fabrication de la matière polymère une anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazone ou anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazone .

8.- Procédé pour modifier la couleur de matières polymères sous forme de pellicules ou de matières textiles, caractérisé en ce qu'on traite la pellicule ou la matière textile par une solution ou une suspension d'une ou plusieurs anthra-1':9'(N):10'(N):5'-dipyridazones ou anthra-1':9'(N):10'(N):4'-dipyridazones, suivant la revendication 1.

9.- Procédé suivant les revendications 5, 6, 7 ou 8, caractérisé en ce que la matière polymère est un polyester.

10.- Objets façonnés dont la couleur a été modifiée, par le procédé suivant les revendications 5, 6, 7 ou 8.

11.- Procédé de modification de la couleur de matières polymères en particulier comme décrit ci-dessus avec référence spéciale aux exemples 25 à 35.